



GP 1755  
#4

Attorney's Docket N . U 011678-8

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: Makoto TANIGUCHI, et al.  
Serial No.: 0 9 / 047,717 Group No.: 1755  
Filed: March 25, 1998 Examiner: --  
For: INK COMPOSITION COMPRISING CATIONIC, WATER-SOLUBLE RESIN

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY**

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: JAPAN

Application Number: 72217/1997

Filing Date: March 25, 1997

**WARNING:** "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable." 37 CFR 1.4(f) (emphasis added).

Reg. No.

Tel. No. ( )

SIGNATURE OF ATTORNEY

(type or print name of attorney) Clifford J. Mass  
Registration No. 30,086  
c/o LADAS & PARRY  
26 West 61st Street  
P.O. Address New York, NY 10023  
(212) 708-1890

**NOTE:** The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent, if the foreign application is referred to in the oath or declaration, as required by § 1.63.

**CERTIFICATE OF MAILING/TRANSMISSION (37 CFR 1.8a)**

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being:

**MAILING**

☒ deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

**FACSIMILE**

☐ transmitted by facsimile to the Patent and Trademark Office.

Date: June 9, 1998

Signature  
CLIFFORD J. MASS  
(type or print name of person certifying)

(Transmittal of Certified Copy [5-4])



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

UO 11678-8  
09/047,717  
CORPN.: 1755

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 7 年    3 月 2 5 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成   9 年特許願第 0 7 2 2 1 7 号

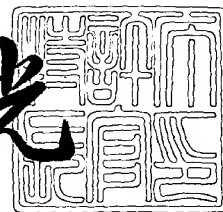
出   願   人  
Applicant (s):

セイコーエプソン株式会社

1 9 9 8 年    3 月 1 3 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井 寿光



出証番号    出証特平 1 0 - 3 0 1 5 3 5 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0S57592

【提出日】 平成 9年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 インクジェットインク

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 谷口 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代表者】 安川 英昭

【代理人】

【識別番号】 100093388

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

【連絡先】 3348-8531内線2610-2615

【選任した代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9603594

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

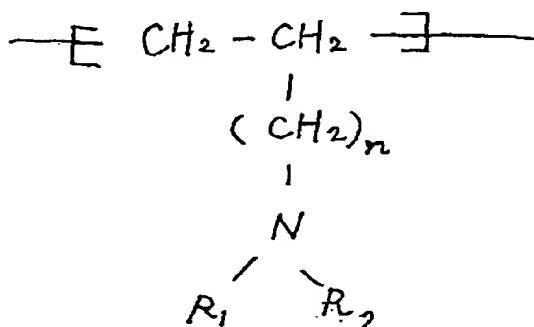
【発明の名称】 インクジェットインク

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、アルカリ可溶性の染料、下記一般式(I)で表される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高分子化合物と、水よりも蒸気圧の小さい水溶性有機溶媒及び水を含むことを特徴とするインクジェットインク。

【化1】

一般式 I

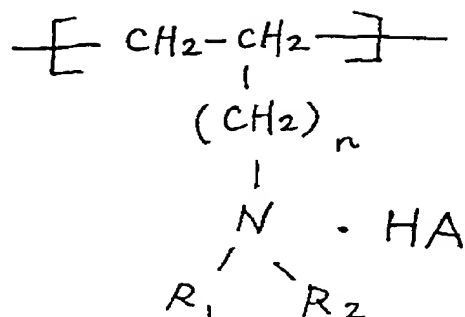


(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、R<sub>2</sub>は炭素数1～5のアルキル基であり、nは0～2である)

【請求項2】 少なくとも、アルカリ可溶性の染料、下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高分子化合物と、水よりも蒸気圧の小さい水溶性有機溶媒及び水を含むことを特徴とする、インクジェットインク。

【化2】

一般式Ⅱ



(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、R<sub>2</sub>は炭素数1～5のアルキル基であり、HAは酸、nは0～2である)

【請求項3】 水溶性カチオン高分子化合物の平均分子量が300～10000である請求項1または2に記載のインクジェットインク。

【請求項4】 pHが5～11.5である請求項1～3いずれか一項に記載のインクジェットインク。

【請求項5】 更に酸を含むことを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のインクジェットインク。

【請求項6】 更に塩基を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のインクジェットインク。

【請求項7】 水より蒸気圧の小さい水溶性有機溶媒が炭素数1～9の多価アルコールであることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のインクジェットインク。

【請求項8】 水より蒸気圧の小さい水溶性有機溶媒がジエチレングリコールアルキルエーテル又はトリエチレングリコールアルキルエーテルである請求項1～7のいずれか一項に記載のインクジェットインク。

【請求項9】 更に、少なくとも水溶性ヒドロキシ環状アミン化合物、水溶性ヒドロキシピリジン誘導体、水溶性環状アミド化合物誘導体、水溶性イミダゾール誘導体の一つを含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記

載のインクジェットインク。

【請求項10】 アニオン分散した顔料を含むインクと、請求項1～9のいずれか一項に記載のインクとを含むことを特徴とする、インクジェットインクセット。

【請求項11】 少なくとも、アニオン樹脂、塩基、アルカリ可溶性の染料、水を含む水性ブラックインクと請求項1～9いずれか一項に記載の水性マゼンタインク、請求項1～9いずれか一項に記載の水性イエローインク、請求項1～9いずれか一項に記載の水性シアンインクからなるインクジェットインクセット。

【請求項12】 少なくとも、アニオン樹脂、塩基、アルカリ可溶性の染料、水を含む水性マゼンタインク、イエローインク、シアンインクと請求項1～9いずれかに記載の水性ブラックインクからなるインクジェットインクセット。

【請求項13】 少なくとも、アニオン分散したカーボンブラック、水溶性有機溶剤、水からなるブラックインクと請求項1～9いずれか一項に記載の水性マゼンタインク、請求項1～9いずれか一項に記載の水性イエローインク、請求項1～9いずれか一項に記載の水性シアンインクからなるインクジェットインクセット。

【請求項14】 少なくとも、アニオン分散したイエロー、マゼンタ、シアン顔料、水溶性有機溶剤、水からなるカラーインクと請求項1～9いずれか一項に記載の水性ブラックインクからなるインクジェットインクセット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェットインクに関する。本発明によるインクをインクジェット記録に利用すると、耐水性の優れた印刷物が得られ、しかも吐出安定性、及び長期保存安定性にも優れている。また本発明のインクセットをインクジェット記録に利用すると、混色滲みが低減される。

## 【0002】

## 【従来の技術】

インクジェット記録では、従来から、静電吸引方式、空気圧送方式、圧電素子の電気的変形を利用した方式、あるいは加熱発泡時の圧力を利用した方式等によってインク小滴を発生・噴射させ、更にこのインク小滴を記録用紙に付着させて記録を行っている。また、この記録方式に用いるインクは、各種の染料を水又は有機溶剤に溶解あるいは分散させて調製されている。

## 【0003】

近年、インクジェット記録では普通紙上の耐水性が求められてきており、これを達成するインク組成として、ポリエチレンイミン及びこの変成品を中心としたポリアミンと染料との組合せが種々検討されてきた。

## 【0004】

例えば、特開昭62-119280号公報には、水堅牢性インクジェット組成物として、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とからなるインクが開示されている。しかし、このポリマーは、約65～80%のヒドロキシエチル基を含有しているので、ヒドロキシエチル化の程度に応じて親水性が大きくなり、耐水性が低下するという欠点があった。

## 【0005】

特開昭63-63764号公報には、ポリアリルアミンのN位に-OH基を持つアルキル基を置換したカチオンポリマーと染料、湿潤剤、水からなるインクは比較的低いpHで耐水性を示すとある。ただ、比較的高分子量のポリマーであり、低分子領域での耐水性は不明であった。

## 【0006】

更に、特開平2-255876号、特開平2-296876号、及び特開平3-188174号各公報には、分子量300以上の1級アミノ基を有するポリアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤と、湿潤剤とを含む組成物が、耐水性水性インキ組成物として記載されている。しかし、これらの各公報の実施例に具体的に記載されているポリエチレンイミンは、アニオン染料へのアタック性がく、前記のインキ組成物を高温で放置すると変色してしまい、インクの安定性の点で



課題があった。

【0007】

特開平7-305011号公報には、塩基性水溶性高分子、揮発性塩基を対イオンとするアニオン染料、及び揮発性塩基を対イオンとする緩衝剤からなるインクにおいて、これらの各塩基の解離定数を制御することによって耐水性を付与する技術が記載されている。すなわち、このインクは、インク液中ではカチオン高分子の解離を抑制しておき、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させることにより、耐水性を付与するものであった。

【0008】

特開平8-113743号公報には、耐水性を有するインクとして、特定のアニオン染料と、アミノ酸型ポリアミン又はポリエチレンイミンとを含むインクが記載されている。しかし、このインクでは、耐水性を付与に適した染料として、アニオン性含金染料、特定位置にアニオン基とアゾ基とを有する非含金染料、又は芳香族環を有する非含金アゾ染料を用いることが必要であり、染料の選択肢が狭いので、色相や濃度等に所望の特性を併せ持つインクを作成することが困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

前記のような従来インクにおいては、ある程度の耐水性を確保することはできるものの、後述する通り、インク混色に伴うブリードを防止することはできなかった。また、ポリエチレンイミン及びその変成品は染料のアタック性が強く、高温で放置すると変色することがあった。

【0010】

本発明は、このような従来技術における課題を解決するものであり、具体的には、高耐水性、ブリード防止、及びインク保存安定性の優れたインクジェットインクを提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

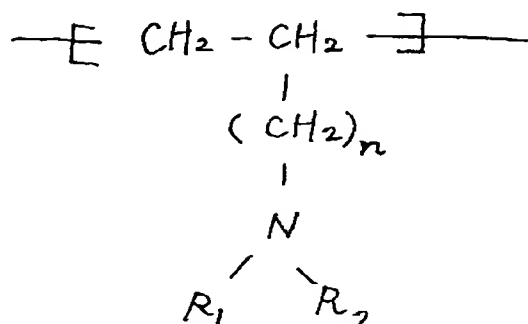
本発明のインクジェットインクは少なくとも、アルカリ可溶性の染料、下記一

般式 (I) で表される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高分子化合物、

【0012】

【化3】

一般式 I



【0013】

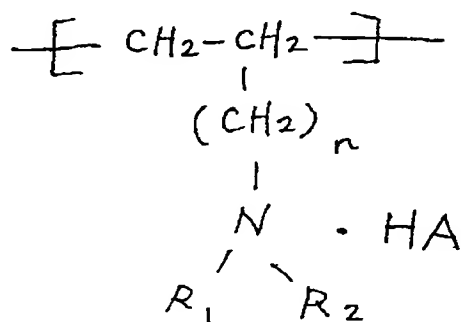
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、同じであるか又は異なり、水素原子又は炭素数1若しくは5のアルキル基nは0~2である)

或いは、少なくとも、アルカリ可溶性の染料、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高分子化合物と、

【0014】

【化4】

一般式 II



【0015】

(式中、R<sub>1</sub>は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、R<sub>2</sub>は炭素数1～5のアルキル基であり、HAは酸、nは0～2である)  
水よりも蒸気圧の小さい水溶性有機溶媒及び水を含むことを特徴とする。

【0016】

また、本発明のインクジェットインクは必要に応じてこの高分子の分子量調整、酸、塩基、多価アルコール又は、及び糖類、ジエチレングリコールアルキルエーテル又はプロピレングリコールアルキルエーテルを含有させることにより達成されうる。

【0017】

また、本発明のインクセットは混色するインクの極性を変える事でブリードを抑える事ができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の染料は、アルカリに溶解する有色物質から選ばれる。また本発明の染料は分子中に含まれる水溶性基が酸性または塩基性の解離性基、あるいは非解離性の官能基、さらにそれらを複数種含むものであっても良い。また、アルカリに溶解するのであれば酸性溶液に溶解するものでもよい。これらの染料はカラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建染染料または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、油溶染料、塩基性染料に分類される染料を用いることもできる。更に、カラーインデックス上顔料に分類されているものでもアルカリ可溶であれば使用出来る。なお、本発明ではこのようなアルカリ可溶顔料を含めて染料と称する。

【0019】

これらの染料は、黄色系としては、C. I. アシッドイエロー1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165、C. I. ダイレクト

イエロー1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、110、142、144、C. I. リアクティブイエロー1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42、C. I. フードイエロー3、4、C. I. ソルベントイエロー15、19、21、30、109、C. I. ピグメントイエロー23等が挙げられる。また、赤色系としては、C. I. アシッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、C. I. ソルバイズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、C. I. ピグメントレッド41、48、54、57、57、58、63、68、81等が挙げられる。また、青色系としては、C. I. アシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184

、187、192、199、203、204、205、229、234、236、249、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249、C. I. リアクティブブルー1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、C. I. ソルバライズバットブルー1、5、41、C. I. バットブルー29、C. I. フードブルー1、2、C. I. ベイシックブルー9、25、28、29、44、C. I. ピグメントブルー1、17等が挙げられる。更に、黒色系としては、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、09、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、C. I. ダイレクトブラック17、19、22、32、38、51、56、62、71、74、75、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168、C. I. リアクティブブラック1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、C. I. ソルバライズバットブラック1 C. I. フードブラック2等が挙げられる。

#### 【0020】

これらの染料は、単独であるいは2種以上併用することができる。特に黒インクのための黒染料の補色、コンボジットブラック作成のための混色は有用である。また、アルカリ領域での溶解度が低い油溶染料は、その油溶染料を溶解することのできる水溶性有機溶媒と併用することにより、使用することができる。

#### 【0021】

なお、本発明に用いることが可能な染料は、ここに記載したものに限定される

ものでなく、本要件に該当するものであれば、いずれも用いることができる。

【0022】

これらの染料の含有量は、他の成分、すなわち水溶性カチオン高分子化合物や溶媒の種類や量、及びインクに要求される特性等に依存して決定されるが、一般にはインク全重量に対して0.5～20%、好適には1～10%、更に好適には1～5%である。0.5%以上であれば、インクジェット記録で用いた場合に、十分な光学濃度を得ることができる。20%以下であれば、インク吐出に適正な粘度への調整が容易になる。

【0023】

また、本発明のインクは、アニオン分散した顔料を含むインク（以下、顔料インクと称することがある）と組合せて用いることでこの顔料インクのブリードを防ぐ効果がある。

【0024】

顔料種は、特に限定されないが、アゾ系顔料、例えば、 $\beta$ -ナフトール系、ピラゾロン系、又はアセト酢酸アリリド系顔料、キノロン系顔料、例えば、アントラピリジン、インダンスレン、フラバントロン、アントアントロン、ピラントロン、又はイソビオラントロン、縮合多環系顔料、例えば、フタロシアニン系顔料、無機系顔料、例えば、酸化チタン、酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等公知の手法で製造されたカーボンブラックを用いることができる。

【0025】

顔料をアニオン分散するためには、顔料そのものにアニオン基を結合させた酸化型顔料、アニオン性高分子系分散剤、アニオン分散剤を添加したものが用いられる。インク液中の顔料量は0.5～25%が好ましく、より好ましくは2～15%である。

【0026】

又、顔料インクの印字物に耐擦過製性付与を主目的として、樹脂分散物、水溶性樹脂を添加することもできる。分散樹脂としてはアクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン

系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾアナミン系樹脂、フェノール系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂等が用いられる。

【0027】

本発明の染料インクと、顔料インクとからインクセットを構成することによりブリード防止に有効であるが好ましいインクセットは、イエロー、マゼンタ、シアン等のカラーインクとカーボンプラック分散インクの組合せ、又はイエロー、マゼンタ、シアン等のカラー顔料分散インクと黒色染料インクの組み合わせである。又本発明の染料インクに含有するカチオンポリマーは紙成分であるセルロースと親和性が強いため、染料の4色セットでも比較的ブリード防止効果がある。

【0028】

本発明のインクは、少なくとも前記一般式 (I) (II) で表される繰り返し単位を含む水溶性カチオン高分子化合物のいずれかを含有する。この水溶性カチオン高分子化合物は、前記の繰り返し単位を含むポリマーであれば特に限定されず、ホモポリマー又はコポリマーであることができ、あるいはそれらの混合物を用いることもできる。

【0029】

前記一般式 (I) において、R1は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、R2は炭素数1～5のアルキル基であり、nは0～2である。また前記一般式 (II) に於いてR1は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、R2は炭素数1～5のアルキル基であり、HAは酸、nは0～2である。

【0030】

一般式 (I) (II) で表される繰り返し単位と共にコポリマーを形成することのできるモノマーは特に限定されるものではないが、ビニル基を有するものが合成の面で好適である。具体的には、エチレン、プロピレン、イソブチレン、スチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアルコール、ビニルアミン、酢酸ビニル、アクリル酸若しくはこのエステル類（例えば、低級アルキルエステル）、メタクリル酸若しくはこのエステル類（例えば、低級アルキルエステル）、アクロニトリル、メチルビニルエーテル、ビニルピロリドン、ジアリルアミン等又

はこれらの変成物、又は二酸化硫黄が好適である。また、窒素を有するモノマーの場合には4級化をすることも可能である。コモノマー量は、特に限定されるものではないが、前記一般式(I)で表される繰り返し単位を含む高分子化合物全体において、モル比で、好ましくは70%以下、より好ましくは30%以下である。

### 【0031】

本発明で用いることのできる水溶性カチオン高分子化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、一般的には300~10000、好適には400~5000、更に好適には500~2500である。分子量が300未満であると記録紙によっては耐水性が低下することがある。10000を越えると、普通紙上で耐水性を確保するために必要な高分子化合物の含有量と、安定した吐出を確保するために必要なインク粘度との両立が困難になることがある。但し、特別な処理を施した記録用紙等を組み合わせて使用することによって所望の耐水性が確保される場合には、分子量が10000を越える水溶性カチオン高分子化合物を用いることができる。

### 【0032】

前記の高分子化合物の含有量は、その種類及びアルカリ可溶性染料あるいは後述する水溶性有機溶媒の種類や濃度によっても異なるが、一般にはインク全重量に対して0.5~20%であり、好適には1~10%である。また、1~5%であれば更に好適である。0.5%以上であれば、インクジェット記録方法により印刷した印字物に、十分な耐水性を得ることができる。20%以下であればインクの吐出に適正な粘度への調整が容易になる。

### 【0033】

更に、本発明のインクにおいては酸を添加することが好適な場合がある。使用することのできる酸は、特に限定されないが、インク全体のpHを適切な範囲に調整することのできる解離定数及び水溶性を有している酸が好ましく、無機酸、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、又はリン酸、有機酸、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、カプロン酸、グリコール酸、乳酸、シュウ酸、マロニル酸、サクチニル酸、グルタニル



酸、アジピン酸、又はタルタリック酸等のカルボン酸類、若しくはこれらの置換体、又はこれらに対応するスルホン酸類を用いることができる。前記の酸を単独又は複数混合して使用することができ、こうした酸を含有することにより、インクブリード防止効果を得ることができる。

## 【0034】

本発明のインクは、前記の酸によりpHを一般的には5～11.5に、好適には6～11、更に好適には7～10.5に調整して用いるのが好ましい。pHを5以上にすると染料の溶解性が向上し、インクジェットインクとしての印刷濃度が確保し易い。また、プリンタへの腐蝕が起こり難い。また、pHが11.5未満であれば、安全面から問題が少なくなり且つブリードを止め易くなる。

## 【0035】

特に、本発明による前記染料を含むインクと、アニオン顔料インクとしてのカーボンブラックインクとを組み合わせる用いた場合には、ブリードの視感性が高くなり、印字品位の低下が顕著になる。なお、本発明による前記のインクがブリード防止効果を有する理由は、本発明による前記のインクが、アニオン分散インクと混ざりあうと、分散インクが凝集することに起因しているものと考えられる。

## 【0036】

本発明のインクは、溶媒として水を使用する。この水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いると、インクを長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

## 【0037】

本発明のインクは、プリントヘッドノズル先端でのインクの乾燥防止、インクの記録紙への浸透速度の向上、及び／又はインク液中での染料の溶解性を向上させる等の目的で、水よりも蒸気圧の小さい水溶性有機溶剤を含有することも可能である。水溶性有機溶剤は、水に相溶する有機溶剤である限り特に限定されない。このような水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジ

オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価アルコール類、特に2価又は3価アルコール類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、又はジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、特に、ジエチレングリコールのジ低級アルキルエーテル、アセトニルアセトン等のケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジアセチン、エチレンカーボネート、リン酸トリエチル等のエステル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、又はジメチルアセトアミド等の窒素化合物類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、又は1, 3-プロパンスルトン等の硫黄化合物類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、又は2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール等の低級アルコキシ低級アルコール類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、チオジグリコール、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ヘキサメチルホスホルアミド等の多官能基化合物類を挙げることができる。

【0038】

前記の個々の有機溶剤は、各種の効果を有している場合があるので、それらの効果を考慮して使用するのが好ましい。例えば、インク液の乾燥防止改善作用をも有する溶剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール、又はチオジグリコール等の多価アルコール類を、紙へのインクの浸透促進作用をも有する溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル等多価アルコール

エーテル類を好適に用いることができる。また、これらの水溶性有機溶剤は、1種類又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。前記の水溶性有機溶剤の総含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは組成物全重量に対して1～60%、より好ましくは5～40%、更に好ましくは7～20%である。1wt%以上であれば保湿効果が現れてく。60%以下であればインクジェット記録方式に適切な粘度に調整しやすい。

## 【0039】

又、必要に応じて、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類を保湿剤として用いる事ができる。

## 【0040】

又本発明のインクはインクジェット記録装置の吐出口先端でインク乾燥が進んだ場合でも、染料とカチオン系水溶性ポリマーからなる不溶性塩の析出を防止する目的として、更に乾燥が進行し析出物が発生しても、吐出口後部から供給されるインクで析出物を再溶解させるための目的で水溶性の乾燥インク溶解剤を添加する事も可能である。好適に用いられる材料としては、ヒドロキシ環状アミン化合物は環状アミンに水酸基が直接、あるいはメチレン鎖を介して結合した水溶性化合物であり、具体的には、4-ヒドロキシピペリジン、3-ヒドロキシピペリジン、2-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-エチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-3-ヒドロキシメチルピペリジン、N-メチル-2-ヒドロキシメチルピペリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、4-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、N-(2-ヒドロキプロピル)モルホリン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロール、ピロリノール、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、N-メチル-2-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンイミン、3-オキシピラゾール、5-オキシピラゾール等が、

ヒドロキシピリジン誘導体としては、2-ピリジノール、3-ピリジノール、4-ピリジノール、3-メチル-2-ピリジノール、4-メチル-2-ピリジノール

ル、6-メチル-2-ピリジノール、2-ピリジンメタノール、3-ピリジンメタノール、4-ピリジンメタノール、2-ピリジンエタノール、3-ピリジンエタノール、4-ピリジンエタノール、 $\alpha$ -メチル-2-ピリジンメタノール、2, 3-ピリジンジオール等が、鎖状或は環状アミド化合物誘導体としてはラクトアミド、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、カルバミン酸プロピル、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルプロピオンアミド、ニコチンアミド、6-アミノニコチンアミド、N, N-ジエチルニコチンアミド、N-エチルニコチンアミド、N-メチルピロリドン、5-メチル-2-ピロリドン、5-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、ヘプトラクタム、ピログルタミン酸、N-メチル- $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等が、イミダゾール誘導体は、イミダゾール環に水酸基やカルボキシル基やアルキル基等が結合した水溶性化合物であり、具体的には、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ヒドロキシイミダゾール、4-ヒドロキシイミダゾール、5-ヒドロキシイミダゾール、ピリミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、ヒスタミン、ヒスチジン、イミダゾール酢酸、4-メチルイミダゾール、4-イミダゾールアクリル酸、4, 5-イミダゾールジカルボン酸、ピロカルピン等好適に用いられる。また、これらの溶解剤はあるいは複数混合して用いることができる。

## 【0041】

これらの溶解剤の添加量は総量で、インクに対して1~40%、好適には5~30%、更に好適には7~20%である。1wt%以上であれば耐水性が得られる最低量のポリマーを添加したインクの耐乾燥目詰まり性が得られる。40wt%以下であれば、インクジェット記録方式に適当な粘度に調整しやすい。

## 【0042】

なお、再溶解性がありながら印刷後に耐水性が得られる理由は明確ではないが、以下の様に推定される。吐出口先端で乾燥が進んだ場合は、水等の揮発成分が

蒸発して着色剤、ポリマー、溶解剤が共存した析出物となり再溶解性が維持される。これに対して記録媒体上では着色剤とポリマーは紙繊維に吸着して比較的表にあるのに対し、溶解剤の多くは水媒体と共に紙中に浸透して、着色剤やポリマーとは局所的には共存していないため、再溶解することなく耐水性が発現すると考えられる。

【0043】

また、本発明のインクジェットインクは従来より知られている種々の添加剤を加えることも可能である。

【0044】

例えば、防腐防カビ剤としてはジヒドロ酢酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、安息臭酸ナトリウム等が好適である。

【0045】

キレート剤としては、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン5酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン3酢酸ナトリウム、ニトリロ3酢酸ナトリウム、ウラミル2酢酸ナトリウム等が用いられる。

【0046】

ヒドロトロピー剤としては、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等を添加することができる。

【0047】

本発明のインクジェットインクは、更に水溶性塩基を含有すうることができる。この塩基としては、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、又は水酸化ナトリウム）、又はアンモニア等の無機塩基、モノー、ジー若しくはトリー低級アルキルアミン（例えば、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、又はペンチルアミン）、モノー、ジー若しくはトリー低級アルケニルアミン（例えば、アリルアミン、ジアリルアミン、低

級アルキル低級ヒドロキシアルコキシアミン；3-エトキシプロピルアミン、又は3-メトキシプロピルアミン）、低級アルキル低級アルコキシアミン（例えば、3-エトキシプロピルアミン、又は3-メトキシプロピルアミン）、モノー、ジー若しくはトリー低級ヒドロキシアルキルアミン（例えば、2-アミノエタノール、2-（（ジメチルアミノ）エタノール、2-（ジエチルアミノ）エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、又はトリイソプロパノールアミン）、イミノビスプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の有機アミンを用いるのが好ましい。これらの塩基はインク中の染料溶解を補助する効果がある。

## 【0048】

前記の水溶性塩基の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましい無機塩基量は組成物全重量に対して2%以下、より好ましくは0.01~1.0%、有機塩基量は組成物全量に対して20%以下、より好ましくは1~10%である。2%以下であれば十分な耐水性が得られる。

## 【0049】

更に、本発明による前記のインクには、通常のインクジェットインクに一般的に用いられている添加剤、例えば、エチルアルコール、又はイソプロピルアルコール等の表面張力調整剤、ポリビニルアルコール、又はカルボキシメチルセルロース等の粘度調整剤、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、又は磷酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、アミン塩、4級アンモニウム塩、又はピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール誘導体、多価アルコール脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤、アミノ酸誘導体、ペタイン誘導体、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールのアミン誘導体等の両性界面活性剤等を必要に応じて含有することもできる。

## 【0050】

本発明のインクジェットインクは、前記の各配合成分を任意の順序で適宜混合

し、溶解又は分散させた後、不純物などを濾過して除去して調製できる。また、染料を適宜選択し、更に必要により、選択された前記染料との組み合わせで他の配合成分を適宜選択し、カラーインクジェット用の本発明によるイエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインク、ブルーインク、グリーンインク、又はレッドインクを調製することができる。

#### 【0051】

##### 【作用】

本発明の染料インクジェットインクが水溶性インクとして安定して存在するにもかかわらず、記録紙上で良好な耐水性を示す理由は現在のところ必ずしも明確ではないが、以下のように推測することができる（もっとも、本発明は以下の推論に限定されるものではない）。即ち、インク液中では、アルカリ可溶性染料とカチオン性高分子化合物は、それぞれ解離して、安定に溶解している。一方、記録紙上では、カチオン高分子化合物がセルロースとファンデルワールス力、及び水素結合により強固に親和し固着していく。更に、インクの乾燥に伴い、カチオン高分子化合物とアルカリ可溶性染料とが造塩反応を起こし、水不溶性化して耐水性が得られる。

#### 【0052】

また、本発明の液状インクジェットインクは、前記成分が溶解して存在していること、及びカチオン高分子化合物にはアルカリ可溶性染料に対するアタック性が認められないことから、インクの吐出安定性、及び長期保存性に優れている。

#### 【0053】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。特に断らないかぎり、%は重量%である。

#### 【0054】

<実施例1> ポリアリルアミン（PAA）塩酸塩ポリマーの調製：

モノアリルアミン1モルに20%硫酸水溶液1モルを加え、59%のモノアリルアミン塩酸塩水溶液を得た。ロータリーエバポレーターで67%まで濃縮し、アゾビス（2-アミノジプロパン）をモノマー量に対して2%加え、50℃にて

24時間重合した。重合終了後に精製し、乾燥して、PAA塩酸塩ポリマーを得た。収率は、90%であった。

## 【0055】

<実施例2> ポリアリルアミン(PAA)塩酸塩ポリマーの脱塩酸調製:

実施例1で得たPAA塩酸塩ポリマー;10グラムを水;90グラムに溶解し、予め水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)を用いて、酸部を除去した。溶液のpHは11.8であり、分子量は5000であった。

## 【0056】

<実施例3> 低分子量ポリアリルアミン(PAA)の調製:

35%塩酸;550グラム中に、氷冷下5~10℃で攪拌しながらモノアリルアミン;286グラム(5モル)を滴下した。滴下後、ロータリーエバポレータによる減圧下にて60℃で水及び塩化水素を除去し、白色結晶を得た。この結晶を、減圧下にて80℃で乾燥させ、モノアリルアミン-塩酸塩;485グラムを得た。この塩酸塩を熱分析(TG)で測定したところ、4.8%の水分を含んでいた。モノアリルアミン-塩酸塩を70%水溶液に調整し、この水溶液;50グラムに、ラジカル開始剤2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩を、モノアリルアミン-塩酸塩に対して1モル%の量で溶解させ、35%塩酸25グラムを追加した。その後、60℃下で40時間静地重合させた。重合終了後、系をアセトン(1900グラム)/メタノール(100グラム)の混合液に注入し、生じた沈殿を濾過した。このろ過ケーキを脱塩して、分子量2000、pH12.0のPAAを得た。

## 【0057】

<実施例4>

ラジカル開始剤を倍量にしたこと以外は実施例3に記載の操作を繰り返した。得られたポリアリルアミン(PAA)の分子量は1500であり、pHは11.9であった。

## 【0058】

<実施例5>



モノアリルアミン-塩酸塩水溶液濃度を50%にしたこと以外は実施例6に記載の操作を繰り返した。得られたポリアリルアミン(PAA)の分子量は1000であり、pHは11.7であった。

【0059】

<実施例6>

重合温度を70℃とし、重合時間を36時間にしたこと以外は実施例4に記載の操作を繰り返した。得られたポリアリルアミン(PAA)の分子量は400であった。

【0060】

同様の重合方法を繰り返し、種々の分子量のポリマーを得た。重合条件として、ラジカル開始剤の使用量を増やすか、重合濃度又は重合温度を高くすると低分子量の重合体になる傾向があることが分かった。また、モノマーの塩として他の酸を使うことも可能であった。

【0061】

なお、本明細書の以下の記載で、例えば、「PAA(MW1500)」は平均分子量1500のポリアリルアミンを意味する。又、「PAA-R(MW1500)」はPAA(MW1500)のN位にRを置換したポリマーを、「PAA-R, R'(MW1500)」はPAA(MW1500)のN位にR, R'を置換したポリマーを意味する。

【0062】

<実施例7> 実施例2で調整したPAA(MW5000)の25%水溶液; 100グラムを30℃に保ちながら、90%蟻酸; 90グラム滴下した。滴下終了後、35%ホルマリン; 83グラム滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。濾過乾燥させ白色粉末を得た。収量は51.1グラムであった。CHN、プロトン-NMRよりポリ- (N, N'-ジメチルアリルアミン) である事を確認した。

## 【0063】

＜実施例8＞ 実施例3で調整したPAA (MW2000) の25%水溶液；100グラムを30℃に保ちながら、90%蟻酸；45グラム滴下した。滴下終了後、35%ホルマリン；41.5グラム滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。濾過乾燥させ白色粉末を得た。収量は42.5グラムであった。CHN、プロトン-NMRよりポリー(N, -メチルアリルアミン) 出ある事を確認した。

## 【0064】

＜実施例9＞ 実施例4で調整したPAA (MW1500) の25%水溶液；100グラムを30℃に保ちながら、50%酢酸水溶液；112グラム滴下した。滴下終了後、35%ホルマリン；83グラム滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。濾過乾燥させポリー(N, N'-ジエチルアリルアミン) の白色粉末を得た。収量は40.1グラムであった。

## 【0065】

＜実施例10＞ 実施例5で調整したPAA (MW1000) の25%水溶液；100グラムを30℃に保ちながら、50%酢酸水溶液；56グラム滴下した。滴下終了後、35%ホルマリン；46.5グラム滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。濾過乾燥させポリー(N, N'-ジエチルアリルアミン) の白色粉末を得た。収量は40.5グラムであった。

## 【0066】

＜実施例11＞ 実施例6で調整したPAA (MW400) の25%水溶液；100グラムを30℃に保ちながら、90%蟻酸；45グラム、50%酢酸水溶液；56グラム滴下した。滴下終了後、35%ホルマリン；93グラム滴下した

【0067】

滴下終了後、35%酢酸；96グラム滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ反応物を沈殿させた。濾過乾燥させポリー（N-メチル、N'-エチルアリルアミンの白色粉末を得た。収量は38.0グラムであった。

【0068】

以上実施例1～6で合成したポリアリルアミンにカルボン酸を適宜選択し、実施例7～11の手法に準じて行うことで、所望の分子量を有するポリー（N，-アルキルアリルアミン）、ポリー（N，N'-ジアルキルアリルアミン）を合成出来た。

【0069】

<実施例12>

前記実施例7で調製したPAA-Me、Me（MW5000）の15%水溶液；15グラム、C. I. アシッドイエロー23；3グラム、グリセリン；8グラム、ジエチレングリコールモノブチルエーテル；10グラム加え、総量を100グラムに調製した。この水溶液に1N塩酸水溶液を滴下し、pHを10.0に調整した。また、前記染料をC. I アシッドレッド13；2グラム、又はC. I アシッドブルー9；2グラムに代えて、同様にインクを調製した。

【0070】

<実施例13>

実施例8で調製したPAA-Me（MW2000）の15%水溶液；30グラムに、C. I. アシッドイエロー17；3.5グラム、ジエチレングリコール；3グラム、トリエチレングリコールモノブチルエーテル；7グラムを加え、水溶液100グラムを調製した。この水溶液に1N硫酸水溶液を滴下し、pHを10.5に調整した。また、染料をC. I アシッドレッド1；3.5グラム、又はダイレクトブルー86；3.5グラムに代えて、同様にインクを調整した。

【0071】

<実施例14>

実施例9調製したPAA-Et, Et (MW1000)の20%水溶液25グラム、ダイワI Jイエロー; 2.0グラム、チオグリコール; 5グラム、ジエチレングリコールモノブチルエーテル; 5グラム、N-メチルイミダゾール; 15グラム、サーフィノール465 (商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製); 1グラムを加え水溶液100グラムを調製した。この水溶液に酢酸を滴下し、pHを10.2に調整した。また、染料を、パラチンファーストピンカーBNI; 6グラム、又はプロジェクトファーストシアン1; 3グラムに代えて、同様にPAA染料水溶液を作成した。

【0072】

<実施例15>

実施例12のグリセリンをマルチトールに代えた他は、同様のインクを作成した。

【0073】

<実施例16>

実施例10で調製したPAA-Et (MW1000) 20%水溶液; 25グラムに、MY123 (有本化学); 3.0グラムを溶解し、水溶液100グラムを調製した。この水溶液にシュウ酸水溶液を滴下し、pHを11.0に調整した。また、染料を、サビニルピンク6BLS (クラリアントジャパン); 3.2グラム、又はバリファーストブルー1605; 3グラム代えて、同様にPAA染料水溶液を作成した。これらの溶液に、チオジグリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテルを10%となるように添加しインクを調製した。インクを調製した。

【0074】

<実施例17>

ダイレクトファーストブラックAB (商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトブラック32)を6グラム、PAA-Et, Et (MW1000) 塩酸塩25%水溶液; 12グラム、さらに水酸化カリウム; 0.7グラム、2-ジ

メチルアミノエタノール；5.0グラム、グリセリン；10グラム、ジエチレングリコールモノブチルエーテル；10グラムとノニオン性界面活性剤のサーフィノール465；0.8グラムと残余水にて総量100とした。

【0075】

又、染料をダイレクトファストイエローR（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトイエロー50）；2.5グラム、ニッポンファストレッドBB（商品名、住友化学工業株式会社製、C. I. ダイレクトレッド31）；2グラム、カヤラスターコイズブルーGL（商品名、日本化薬株式会社、C. I. ダイレクトブルー86）；4.0グラムに代えた以外は、同様のインクを作成した。

【0076】

＜実施例18＞ カーボンブラックインクの調製：

スチレン／アクリル酸共重合体8グラム（商品名；ジョンクリル679、MW＝7,000、酸化＝200、ジョンソンポリマー株式会社製）をトリエタノールアミン；22グラム、水酸化カリウム；1.7グラム、水；1200グラム混合液に配合し、70℃下で攪拌溶解させた。

【0077】

ここに、ファーネスブラック；50グラムを加え、プレミキシング後、アイガーミルで10時間分散して分散液を調製した。分散ボールとしてはジルコニアを使用した。

【0078】

得られた分散液に、グリセリン；120グラム調製した。カーボンブラックの平均粒径は160nmであった。

【0079】

＜実施例19＞ カーボンブラックインクの調製：

酸性基処理カーボンブラック（オリエント化学；マイクロジェットCW-1）；100グラムを、攪拌下で水；400グラムに添加して分散液を得た。この分散液に、添加剤を加えてインクとした。最終のインク組成は、カーボンブラック；8.0%、グリセリン；10%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル；

10%、サーフィノール465；1.0%、2ジメチルアミノエタノール；1%及び残余水であった。平均粒径は75nmであった。

【0080】

＜物性評価＞

調製したインクを、以下の方法で評価した。

【0081】

＜実施例20＞

実施例12及び実施例18で調製したインクをプリンタに充填し、印刷、評価した。

【0082】

＜実施例21＞

実施例13及び実施例18で調製したインクをプリンタに充填し、印刷、評価した。

【0083】

＜実施例22＞

実施例14及び実施例19で調製したインクをプリンタに充填し、印刷、評価した。

【0084】

＜実施例23＞

実施例15及び実施例19で調製したインクをプリンタに充填し、印刷、評価した。

【0085】

＜実施例24＞

実施例16及び実施例19で調製したインクをプリンタに充填し、印刷、評価した。

【0086】

＜実施例25＞

実施例17で調整したインクをプリンタに充填し、印刷、評価した。

【0087】

<比較例1>

実施例9で調製した3種のインクの各々に、更に1N塩酸を加えpHを4にした。3種のインクの各々とも析出物が発生した。濾過ごプリンタに充填し印刷、評価した。

なお、カーボンブラックインクは実施例18を使用した。

【0088】

<比較例2>

実施例10に記載の方法において、1N硫酸水溶液によるpH調整工程を実施しないこと以外は実施例10に記載の方法に従って3種のインクを調製し、これらのインクをプリンタに充填し、印刷適性を評価した。

なお、カーボンブラックインクは、実施例18で調製した組成物を使用した。

【0089】

<比較例3>

実施例12のインクにおいて、PAA-Me、Me (MW5000) を使用しないこと以外は実施例20に記載の方法に従って3種のインクを調製し、これらのインクをプリンタに充填し、印刷適性を評価した。なお、カーボンインクとしては、実施例19で調製した組成物を使用した。

【0090】

<比較例4>

実施例14ににおいて、PAA-Et, Et (MW1000) の代りにPAA-H (日東紡績株式会社製; ポリアリルアミン、分子量=10万) を用いてインク調整した。このインクの粘度は10mPa sであった。これらのインクをプリンタに充填し、印刷したところ、約50%のノズルからインクが吐出せず、30%のノズルからは飛行曲がりが発生した。

【0091】

<比較例5>

実施例16に記載の方法において、PAA-Et (MW400) の代りにポリエチレンイミン (SP-200; 株式会社日本触媒製) を用いてインク作成した

。このインクと実施例19のインクをプリンタ充填し、印刷、評価した。各色インクのpHは以下の通りであった。

【0092】

＜評価方法＞

(1) プリンタ

インクジェット記録方式プリンタ（セイコーエプソン株式会社製；カラープリンタMJ-5000C）のインク供給部分を改良して用いた。

【0093】

(2) インク

作成したインクを5 $\mu$ mフィルターで濾過した。このインクを脱気しながらパック詰めし、封印した。パックには予めゴム部分を作っておき、ここに注射針を入れることでインクを取り出せるようにしておいた。

【0094】

(3) 耐水性

A4サイズの普通紙ゼロックスP上に3.5cm（非記録部分）おきに1.5cm幅のフルベタ印刷を行った。記録物を1時間自然放置した後に、水500mlに1時間浸漬した。浸漬後、24時間自然乾燥し、非記録部のインク移り濃度及び記録部のインク残りを目視で評価した。

A：非記録部は殆ど着色しない。記録部にも変化はない。

B：非記録部にインクの付着がある。

NG：被記録部にインクの付着が目立つ。記録部に濃度低下がある。

【0095】

(4) ブリード

耐水性評価と同様のフルベタ印刷上にワンドットラインのカーボンブラックインクを印刷し、カーボンブラックインクの滲み具合を目視観察した。

A：紙上とカラー上の変化が認められない。

B：カラーインク上で殆ど滲みは感じられない。

C：やや滲む。

NG：滲みが目立つ。



【0096】

(5) 環境安定性

インクを、(1) 60℃で1日放置、及び(2) -30℃で1日放置からなるサイクルを10サイクル繰り返した後に、インク成分の析出、変色等が発生しないかを目視で観察した。

A；変化なし。

B；やや、析出及び／又は変色がある。

NG；析出及び／又は変色が多い。

【0097】

【表1】

評価結果

|       | 耐水性 | 黒ブリード | 環境安定性 |
|-------|-----|-------|-------|
| 実施例20 | A   | A     | A     |
| 実施例21 | A   | A     | A     |
| 実施例22 | A   | A     | A     |
| 実施例23 | A   | A     | A     |
| 実施例24 | A   | A     | A     |
| 実施例25 | A   | B     | A     |

|      | 耐水性 | 黒ブリード | 環境安定性 |
|------|-----|-------|-------|
| 比較例1 | A   | A     | A     |
| 比較例2 | A   | NG    | A     |
| 比較例3 | NG  | C     | A     |
| 比較例5 | A   | A     | NG    |

比較例1のカラーインクは通常のインク吐出量では濃度不足であった。

【0098】

【発明の効果】

以上のように、本発明のインクジェットインクは、長期保存に対する安定性に優れ、しかも任意の紙に記録された画像の耐水性も優れている。また、本発明のインクは、アニオン分散顔料含有インクと組み合わせて使用した場合に、ブリー

ドを低減し、印字品位を向上させる。更に、本発明により得られるインクは、インクジェット記録方式を用いたプリンター、複写機、又はファクシミリ等に広く応用することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性、安定性に優れたインクジェットインクを提供する。

【解決手段】 少なくともアルカリ可溶染料と、水溶性カチオンポリマー、水溶性有機溶媒、水からなるインクジェットインク。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093388

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名又は名称】 鈴木 喜三郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100095728

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2-4-1 セイコーエプソン株式会社 特許室

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名又は名称】 須澤 修

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
氏 名 セイコーエプソン株式会社